

La química de l'or i les seves aplicacions catalítiques, amb Antonio Echavarren

02/2011 - **Química.** "En la química de l'or, el més car són els recursos humans"

#Antonio Echavarren dirigeix un grup de recerca a l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ) de Tarragona, estudiant l'activitat catalítica de l'or en la síntesi de molècules de gran importància per a la indústria farmacèutica. Ha estat convidat al cicle de conferències "Químics difonent Química" i ha compartit amb UABDivulga les seves impressions sobre l'estat actual de la seva disciplina. El professor Echavarren ha explicat també en què consisteixen les seves principals aportacions.



Antonio M. Echavarren lidera un grup a l'Institut Català d'Investigació Química a Tarragona des del 2004. Catedràtic de Química Orgànica el 1992 per la Universitat Autònoma de Madrid, el seu treball de recerca inclou la invenció de noves reaccions catalitzades per metalls de transició, especialment l'or i el pal·ladi, així com la síntesi de productes naturals i poliàrens relacionats amb el grafè i els fullerenes.

-La seva línia de recerca està centrada en reaccions de catàlisi utilitzant or. Quins són els avantatges?

-Nosaltres treballem en catàlisi homogènies amb or, pal·ladi, ruteni i altres metalls. En la catàlisi homogènia el catalitzador està en la mateixa fase que el substrat. El cas de l'or és que és un metall inert, a qui li costa reaccionar, i per això va arribar a ser ignorat entre els químics que treballem en síntesi de molècules complexes. A partir de l'any 2003 i 2004, diversos grups vam descobrir que l'or resultava fantàstic per activar algunes molècules petites. Nosaltres vam ser els pioners, juntament amb altres dos grups (un als EUA i un altre a Alemanya). Va ser un treball que vam desenvolupar a la Universitat Autònoma de Madrid i vam continuar amb això quan ens vam traslladar a l'Institut Català d'Investigació Química a Tarragona, convertint-se en l'àrea principal de recerca del grup. En l'actualitat hi ha, literalment, centenars de grups treballant en la química de l'or a tot el món, també a Espanya, on trobem a la Universitat Autònoma de Barcelona amb el grup de Gregori Ujaque treballant en estudis teòrics sobre aquesta química. És una de les àrees considerades més actuals, el que s'anomena un hot topic.

-No sembla que treballar amb or sigui una química assequible a totes les butxaques.

-Contràriament al que la gent creu, l'or és barat! Per descomptat que molt més barat que el platí o el rodi. L'or és abundant, hi ha grans reserves d'or i és molt fàcilment reciclable. El platí, però, és molt més car. Nosaltres vam començar treballant amb ell i després ens vam passar a l'or, esperant que els resultats serien semblants. Al final va resultar que l'or era molt més reactiu i selectiu i per això ens vam quedar amb ell.

-El seu grup va ser el primer a desenvolupar catàlisi amb or?

-Nosaltres portem uns set anys treballant amb aquest metall, però tot això no va sorgir del no-res. En ciència és molt difícil dir qui va ser el primer en alguna cosa. Hi havia un treball anterior, de l'any 98, una investigació aïllada que, al seu moment, es va veure només com quelcom interessant sense gaire aplicació, però que a nosaltres ens va servir d'inspiració. Va ser el grup de Teles de la BASF a Alemanya, i en aquest treball hi havia les claus per a la resta d'investigacions posteriors que han demostrat que l'or és el millor catalitzador.

-I arran d'això va començar l'anomenada "febre de l'or" en catàlisi?

-La nostra investigació la vam completar el 2003 i la vam publicar el 2004, i pocs mesos després van aparèixer dues publicacions més del mateix tema. En els últims anys van aparèixer centenars de publicacions i centenars de grups, el que

indica la competitivitat d'aquesta àrea. Cada dia surten nous articles sobre la química de l'or com a catalitzador, de manera que si et quedes una setmana sense consultar les darreres publicacions, et quedes fora de joc.

El nostre treball va ser seleccionat en el 2003 i es va publicar al 2004, encara que podríem haver publicat uns mesos abans, ja que es va retardar perquè vam ser portada al Angewandte Chemie, amb una imatge de la serra madrilenya (possiblement el primer motiu madrileny i espanyol que aparegués en aquesta revista), i el procés de maquetació va retardar-ho tot. Aquest any hem publicat a Chemistry - A European Journal i hem fet servir un motiu català, apareixent el monument als castellers de la Rambla Nova de Tarragona. Es tracta d'una metàfora de la verticalitat del grup 11, amb els metalls coure, plata i or, de manera que, forçant una mica el símil, hem introduït una cosa tan característica de Tarragona com els castellers a la portada d'una revista prestigiosa.

-¿Aquests catalitzadors generen molècules noves per creació d'enllaços C-C?

-No sempre és així. La primera reacció que va publicar el grup de Teles a la BASF va ser l'addició d'aigua a acetilè, i l'or és el millor catalitzador que existeix per a realitzar aquestes hidratacions, que són formació d'enllaços C-O. Però nosaltres ens hem centrat en la creació d'enllaços C-C, encara que l'or també és capaç de realitzar un altre tipus d'addicions com la hidrogenació, de les quals es fan estudis teòrics en el grup de modelització molecular de l'àrea de Química Física, aquí a la UAB.

Pel que fa a la creació d'enllaços C-C, l'or no deixa de sorprendre'ns per la seva versatilitat. Nosaltres en diem "acrobàcies moleculars", ja que es duen a terme reaccions que es produeixen a temperatura ambient, en només uns minuts, de manera neta i gairebé quantitativament.

-I quina és la clau d'aquestes peculiaritats en l'or?

-L'or és tremendament electròfil, el seu àtom és petit, modera reaccions d'una manera més controlable i selectiva que els protons dels àcids, gràcies a una qüestió sobre els seus orbitals i la manera en què els enllaços. Hem intentat substituir-lo per plata, coure o platí, però la reactivitat no és comparable. Ens hauria agradat poder substituir-lo per el coure ja que, encara que sigui menys sexy, és molt més barat que l'or. Encara que també hi ha alternatives més cares.

La química que desenvolupem té més aplicació en els laboratoris farmacèutics i, com les molècules resultants són productes d'un alt valor afegit, el cost dels reactius no és tan important. La indústria farmacèutica està disposada a utilitzar productes més cars de pal·ladi o rodi i en qualsevol quantitat, per tal d'arribar al producte final. Però en altres processos de tipus industrial el cost del catalitzador sí que pot suposar un problema i per això l'or pot ser una alternativa assequible.

-Però això no suposa cap problema, ja que el catalitzador es recupera al final del procés.

-La veritat és que no ens preocupem molt de reciclar l'or. Cada molècula de catalitzador té un àtom d'or i la quantitat de pes de catalitzador per obtenir un gram de producte final és realment insignificant. De fet, és més cara tota la quantitat de dissolvents, de gel de sílice i sobretot la quantitat de temps que han d'invertir els estudiants i els post-docs; tot això costa més diners que l'or. En realitat, encara que podríem recuperar el catalitzador d'or, preferim no fer-ho perquè es fan servir molt petites quantitats, i també per un tema en què normalment no solem posar èmfasi. Resulta que l'or necessita lligands per ser estabilitzat i aquestes molècules que l'estabilitzen són més cares que el mateix or.

Un dels meus antics doctorands va estudiar la possibilitat de recuperar-lo i ara en col·laboració amb un grup de l'ICIQ, liderat per Miquel Pericàs -director de l'institut- hem generat un catalitzador sobre un suport polimèric que permet ser reciclat i utilitzat repetidament fins que, a partir del novè ús, comença a notar-se certa desactivació.

-Quines són les aplicacions mèdiques dels productes resultants?

-Una de les grans aplicacions mèdiques la trobem en el nostre mètode de la síntesi artificial de l'englerina, un producte antitumoral per al càncer de ronyó que resulta ser el més potent dels productes que s'han descobert per tractar aquest tipus de tumors. Hi ha hagut cinc grups que s'han dedicat a la síntesi d'aquesta molècula, dels quals, dos han utilitzat química de l'or, aconseguint els millors resultats. Un vam ser nosaltres i l'altre un grup xinès, a Xangai, que es va basar en la química que desenvolupem a l'ICIQ. Curiosament, vam acabar completant la síntesi la mateixa setmana: nosaltres la vam completar el divendres, i diumenge teníem un correu d'ells que ens deien que havien aconseguit la síntesi i que ens esperarien si estàvem endarrerits. Per això vam enviar conjuntament els resultats, tot i viure una competència ferotge en aquest camp.

-I què hi ha sobre la catàlisi heterogènia amb or?

-En la catàlisi hi ha dos camps ben delimitats: la catàlisi heterogènia i la homogènia, que és en la que nosaltres treballem. No obstant, la catàlisi heterogènia és tan apassionant com la desenvolupada pel nostre grup, i té aplicacions industrials per a l'oxidació del monòxid de carboni, per a l'activació de molècules petites en fase heterogènia... L'or és fantàstic tant en catàlisi heterogènia com en homogènia, i les raons per les quals té èxit en ambdós camps són, casualment, diferents.

-A quin grup pertanyeria l'ús de nanopartícules d'or en catàlisi?

-Es tracta de catàlisi heterogènia, encara que han existit dubtes sobre si hi ha similituds en la química d'uns i altres sistemes. De fet, sabem que les nanopartícules són capaces de catalitzar certes reaccions però, segurament, nanopartícules més petites seran capaces de desenvolupar una química fonamentalment nova.

-Té bona salut la química de l'or a Espanya?

-Hi ha força activitat. A part de col·laborar amb altres grups de l'ICIQ, també hem treballat circumstancialment amb el grup de Huelva (que també se centra en catàlisi homogènia usant coure, plata i or), amb un altre grup a Valladolid ... A més hi ha altres grups com el de la UAB dirigit per Gregori Ujaque, un altre a València, a Santiago de Compostela, a Oviedo, també a Burgos ... De manera que podríem dir que estem vivint una bona època a nivell estatal. La química organometàl·lica d'Espanya ve en la seva majoria de la desenvolupada pels grups de la Universitat de Saragossa des de fa anys. Allà podem trobar a Antonio Laguna qui, treballant en la química de l'or, però, s'ha centrat en assumptes molt allunyats de la catàlisi. L'activitat catalítica de l'or va passar desapercebuda per a ell i per a molts altres.

-No sembla que sigui la primera vegada que s'ignora aquesta faceta de l'or.

-És cert. Per exemple, en una publicació en Organometallics fa alguns anys, es va comparar l'activitat catalítica de coure, plata i or, comentant que d'aquest últim metall no es podia esperar gran cosa, excepte alguns aspectes interessants d'enllaç, però no una activitat catalítica veritablement important. ¡La frase és fantàstica! (rialles). Un altre cas seria el d'un conegut químic orgànic que, en una actitud arrogant característica de científics molt segurs de si mateixos (encara que hauria de ser tot el contrari) es va referir al pal·ladi com "un protó gros". Els centres metàl·lics són alguna cosa més que un protó gros, són més grans i més "intel·ligents". El protó és més insuls, per no tenir, no té ni electrons! I és que la química és la ciència dels electrons.

Un amic meu físic em deia que els químics ens hem portat el millor de l'àtom: ells s'han quedat amb el nucli i nosaltres amb els electrons. De fet, cada vegada són més els físics que es mouen a tota velocitat cap a la química i una prova d'això és l'últim premi Nobel de física concedit per les investigacions sobre grafens. És el premi Nobel de física més químic que hi ha hagut segurament mai. A l'inrevés ha passat molt sovint: la química ha estat molt generosa amb les altres ciències. Però, ara tot apunta a una interdisciplinarietat i col·laboració entre àrees, ja que estan desapareixent les fronteres entre disciplines.

Jordi Mora Casanova

Àrea de Comunicació i de Promoció